イオン交換とその向流に電気泳動を併用した Na-K, Li-Na-K の相互分離

(1983 年 1 月 27 日 受 理)

森 芳 弘*・末 木 啓 介**・松 田 友 宏***・村 上 善 三 郎

強酸性陽イオン交換樹脂カラム中で、溶離液によるアルカリイオンの移動速度は、一般に $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順序であり、また水溶液中、イオン交換樹脂中における電気泳動の移動速度は $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順序である。したがって、イオン交換カラム分離における溶離液の流れと逆方向の電気泳動を併用することによって、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ のより効果的な相互分離が期待される。

本実験では、マクロポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂ダイヤイオン PK シリーズについて 1 価陽イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) と H^+ イオンの間の平衡係数 (樹脂相中でのイオン比が 1:1 のときの値) を求めた。つぎにダイヤイオン PK 228 NH_4 形のカラム (高さ 105 mm, 直径 10 mm) に Na^+ , K^+ イオン (各 0.50 meq) を捕捉させ、これに溶離液 (0.10 mol/l NH_4Cl 水溶液) を流し、同時にその流れと逆方向に陽イオンの電気泳動が起こるように、いくつかの大きさの電圧をかけた実験を行なった。各イオンの溶出ピークまでの溶離液体積と使用電気量は、ほぼ比例関係にあることが見いだされ、効果的に K, Na の分離が行なわれた。また同じ交換体の H 形のカラム (高さ 105 mm, 直径 8 mm) と、0.05 mol/l HCl 水溶液 120 mL, ついで 0.10 mol/l NH_4Cl 水溶液を溶離液として使用し、42 mA の定電流をその逆方向に流したときに Li^+ , Na^+ , そして K^+ (各 0.32 meq, 全交換容量の約 10%) の完全な相互分離が行なわれた。

1 緒 言

イオン交換樹脂を使用し、溶離液と電気泳動を併用して、イオンの濃縮・分離に適用する試みは、垂直方向にイオン交換溶離液流、水平方向に電気泳動を同時に併用する Li の連続同位体濃縮がすでに行なわれている¹⁾²⁾。そして、強酸性陽イオン交換樹脂カラム中での化学展開によるイオンの移動速度は、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順となる。また、電気泳動における移動速度は $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順となる。したがって、一般のイオン交換クロマトグラフィーと、そのときの溶離液の流れと逆方向の電気泳動を併用することによって、 Li^+ , Na^+ および K^+ 各イオンのより効果的な相互分離が期待される。そして、Na と K の分離が本研究室ですでに試みられた³⁾。

しかし、この実験においては装置に欠点があり、よい再現性を示さなかった。そこで装置の改良を行ない、Li, Na そして K の相互分離について、イオン交換カラムに溶離液と、その向流に電

気泳動を併用する実験を行なった。なお、溶離液と電気泳動の向流を使用した Ca 同位体の濃縮の試みが最近なされており報告されている⁴⁾。また、アルカリ金属のイオン交換クロマトグラフィーによる相互分離はすでに多くの報告がある^{5)~9)}。

本研究では、カラム実験を行なう前に、マクロポーラスの強酸性陽イオン交換樹脂 (ダイヤイオン PK シリーズ, 橋かけ度 3~14%) について、樹脂相におけるアルカリ金属イオンと水素イオンのモル比が、1:1 であるときの平衡係数を求めた。そして、その結果から親和性の差がもっとも大きかった PK 228 を本実験に使用した。

2 理論 (実験式の導出)

いま、イオン交換カラム中での A イオンバンドの溶離液による移動速度 v_d は次式で示すこととする。

- 4) N. Kobayashi, Y. Fujii, M. Okamoto, *J. Chromatogr.*, **252**, 121(1982).
- 5) 垣花秀武, 森 芳弘, “イオン交換入門”, 広川書店 (1969) p.170.
- 6) J. F. K. Fuber, A. M. Van Urk-Schoen, *Anal. Chim. Acta*, **58**, 395(1972).
- 7) R. Dybczynski, *J. Chromatogr.*, **71**, 507(1972).
- 8) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, 1801(1975).
- 9) J. S. Fritz, D. T. Gjerde, R. M. Becker, *ibid.*, **52**, 1519 (1980).

信州大学理学部化学科, 390 松本市旭

** 東京都立大学理学部化学科, 158 東京都世田谷区深沢

*** 星野女子高等学校, 350 川越市末広町

- 1) H. Kakihana, Y. Mori, T. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 2055(1962).
- 2) H. Kakihana, Y. Mori, T. Hoshino, *J. Atomic Energy Soc. Jpn.*, **6**, 65(1964).
- 3) Y. Mori, T. Ooyasu, H. Matsuda, *Chem. Lett.*, 1973, 875.

$$v_e^A = k_e^A u \quad (1)$$

ただし、溶離液組成、温度、圧力一定の条件下で、溶離液流速 u は、実験中一定にたもたれ、カラム中では平衡が成立しつつイオンの移動が行なわれていると仮定する。 k_e^A は比例係数である。

ある時間 t を経過したとき、A イオンバンドの溶離液によるイオン交換カラム中での移動距離 L_e^A は、(1)式から

$$L_e^A = v_e^A t = k_e^A u t \quad (2)$$

と表現される。

つぎに、上と同じ条件下で、電気泳動によるAイオンバンドのイオン交換カラム中での移動速度は

$$v_e^A = k_e^A w \quad (3)$$

で示すこととする。ただし、 v_e^A はAイオンのカラム中での電気泳動速度、 w は電力、 k_e^A は比例係数である。

ある時間 t を経過したときの電力によるAイオンバンドのイオン交換カラム中での移動距離 L_e^A は、(3)式により

$$L_e^A = v_e^A t = k_e^A w t \quad (4)$$

と表現される。

ここで、Aイオンにイオン交換溶離とその向流に電気泳動を併用したときのAイオンのカラム中での移動距離 L^A は、それぞれの移動距離の差で表わされるから

$$L^A = L_e^A - L_o^A = k_e^A u t - k_o^A w t \quad (5)$$

となる。したがって、(5)式の条件下でバンドAが、長さ L のカラムを通過したときについて次式が成立する。

$$L = k_o^A V - k_e^A w t \quad (6)$$

ただし、 $V(ut)$ はAイオンのカラムからの流出に要する溶離液体積で、単位は ml/cm^2 である。(6)式を変形すると

$$V = L/k_o^A + (k_o^A/k_e^A) w t \quad (7)^{10)}$$

となる。(7)式から、 k_e^A 、 k_o^A がそれぞれ一定値である場合には、溶出体積 V と積算電力 wt が一次関数として表わされることが示され、そのグラフの切片から $1/k_o^A$ が、傾きから k_o^A/k_e^A が求まり、Aイオンに対する k_e と k_o が概算されるはずである。

なお、 k_e はつぎのようにイオン交換容量分配係数¹¹⁾

$$K_d = V_{\max}/X - \alpha$$

$V_{\max}$: イオンバンドのピーク溶出までの溶離液体積

X : カラム体積

α : 間隙率

と関係づけられる。

(2)式から、 $L = k_e u t = k_e V$ 、これを通過したカラム体積で示すと、 $L = k_e V a$ (a はカラム断面積) となる。ここで、分配係数式との対応で、 $X = La$ 、 $V_{\max} = Va$ となるので、分配係数式を変形して、これを代入すると、

$$V_{\max}/X = K_d + \alpha = Va/La = 1/k_e$$

したがって、つぎの関係式が得られる。

10) (7)式は、(6)式が正の値のときに實際上成立する。

11) K. A. Kraus, F. Nelson, ASTM, No. 195, p. 27(1958).

$$k_e = 1/(K_d + \alpha) \quad (8)$$

またイオン種AとBが存在するとき、カラム中でのA、Bイオンの移動距離の差は、(6)式から

$$L^A - L^B = \{(k_e^A - k_e^B)u - (k_o^A - k_o^B)w\}t \quad (9)$$

すなわち、 $k_e^A > k_e^B$ 、 $k_o^A > k_o^B$ のとき、 $(L^A - L^B)$ は化学展開のみのときより小であり、 $k_e^A > k_e^B$ 、 $k_o^A < k_o^B$ のときは、化学展開のみのときより大であることがわかる。すなわち、イオン交換クロマトグラフィー分離において、溶離液の流れと逆方向の電気泳動をさせた場合、分離がよりよくなる系は、カラム中の溶離液による展開速度の大きさの順と、電気泳動速度の大きさの順が逆である場合であることがわかる。

ここで、Li、NaそしてKの系において、一般に強酸性陽イオン交換樹脂に対する平衡係数は $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ となる⁵⁾。したがって、化学展開速度は $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ の順となる。また電気泳動速度は水溶液中でも¹²⁾、強酸性陽イオン交換膜中에서도¹³⁾、 $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ の順である。よって、この系においては、溶離液によるカラム分離に、電気泳動を併用することによって、分離が改良されると考えられる。なお、向流を併用したクロマトグラフィーについて、同位体のような非常に性質の類似したもの同志に適用される解析が垣花らによって¹⁴⁾行なわれているが、本実験の場合には、そのままでは適用できないので、本論文では単純な形での解析を行なった。

3 実験

3.1 イオン交換平衡係数の測定

使用したイオン交換体は、強酸性陽イオン交換樹脂の Diaion PK 206, 208, 210, 212, 214, 216, 220, 228 である。いずれも、コンディショニングののち、H形とした。試薬はすべて特級を使用した。

イオン交換平衡係数はバッチ法により 25°C で測定した。樹脂内のイオン比が、 $\text{RH}:\text{RM} \div 1:1$ である係数を求めるため、まず交換体 1g と 0.1 mol/l 塩溶液 50 ml の系で、平衡係数を求め、この平衡係数から交換体内イオン比が 1:1 であるときの交換体量と塩溶液量を算出し、その交換体量と塩溶液量を用いて、実験を行ない、2番目の平衡係数を算出する。以上の手つづきを、実験結果として、交換体内イオン比が 1:(1.1~0.9) である平衡係数が直接得られるまでくり返した¹⁵⁾。

3.2 分離実験

使用した交換体は、Diaion PK 228, 100~150 メッシュである。カラム形状は、図1に示すとおりであり、内径 10mm (A) と内径 8mm (B) の2種類を使用し、樹脂柱の高さは 105mm にした。流速はカラム A で約 0.35 ml/min, カラム B で約 0.22 ml/min である。

電気泳動には、白金電極 (10×10mm) を用いて、カラム入口を(−)極、カラム出口を(+)極として、各実験ごとに必要な

12) R. A. Robinson, R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", Appendix 6.1, Butterworths, London (1959) p. 463.

13) 細江守一, 垣花秀武, 張 駿, 日化, 1976, 1421.

14) H. Kakihana, T. Oi, J. Nucl. Sci. Technol., 1977, p. 572.

15) 3回前後のくり返しで得られる。

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus

a : Separating funnel (Eluent), b : Beaker, c : Bridge tube, d : Pt Electrode, e : Heater, f : Column, g : Ion exchanger (Diaion PK 228 100~150 mesh), h : Cotton, i : Test tube (Eluate), j : Fraction collector, k : Regulated DC power supply

電圧を与えた。電源は、Metronix 製、定電圧、定電流装置（最高電圧 600 V、最高電流 500 mA）を使用した。

実験過程は、まず樹脂柱を高さ 105 mm にして、コンディショニングののち、必要な形 (NH_4^+ 形、あるいは H 形) とした。カラム上部にアルカリ金属塩溶液（各金属イオンを 0.50 meq ずつ含む（カラム A）、0.32 meq ずつ含む（カラム B））を流して吸着させ、水洗を行なう。つぎに図 1 に示したような装置に組み立て、溶離液をカラム上部から流した。溶出液はフラクションコレクターで採取した。電気泳動も行なう場合は、溶離液を流し出すと同時に指定の電圧をかけた。

溶出液の分析は、フレイム炎光度法（島津製、原子吸光/フレイム炎光度計 AA-650）を用いて、それぞれのアルカリ金属についてフラクションごとに定量した。

溶離液の液組成を変化させる実験¹⁶⁾では最初に適量の初期溶液をビーカー（図 1 の b）に準備しておき、1000 ml の分液漏斗（図 1 の a）から最終濃度の溶液をマグネチックスターラーでかきまぜつつ、徐々に加えていった。

4 結果と考察

4.1 イオン交換平衡係数

樹脂相中での水素イオンとアルカリ金属イオンの比が、約 1 : 1 である平衡係数を、各ジビニルベンゼン (DVB) 含有量に対して示したのが表 1 である。

表 1 に示された結果は、一般的には、ゲル型交換体で知られている平衡定数¹⁷⁾の傾向とはほぼ同様であって、ゲル型交換体です

Table 1 Ion exchange equilibrium coefficient of Diaion PK

$$K = (\bar{M})/(\bar{H}) \cdot (H)/(M) \pm 0.05 \quad \therefore (\bar{M})/(\bar{H}) \cong 1$$

M	PK							
	206	208	210	212	214	216	220	228
Li	0.77	0.78	0.78	0.78	0.78	0.79	0.79	0.78
Na	1.03	1.09	1.16	1.34	1.44	1.50	1.67	1.79
K	1.30	1.44	1.54	1.97	2.13	2.28	2.66	2.92
Rb	1.35	1.49	1.59	1.98	2.10	2.25	2.54	2.75
Cs	1.39	1.52	1.64	1.99	2.08	2.20	2.48	2.60
NH_4	1.14	1.23	1.33	1.53	1.63	1.71	1.93	2.12

Fig. 2 Elution curves for Na-K with 0.10 mol/l NH_4Cl

Column : 105×10 mm, Resin form : NH_4^+ , Load : Na & K each 0.50 meq

a : Flow rate 0.34 ml/min

b : Flow rate 0.36 ml/min, Voltage 200 V, Electric current 11.9 mA

c : Flow rate 0.36 ml/min, Voltage 400 V, Electric current 36.5 mA

に議論されている要素¹⁸⁾が同様に働いているものと考えられる。しかし、ゲル型交換体の場合にくらべて、各イオン間のイオン交換選択性の差はやや小さく、また、比較的橋かけ度の低い所 (DVB 7%) から、K, Rb, Cs の選択性の順が逆転し、 $K_{\text{H}}^{\text{K}} > K_{\text{H}}^{\text{Rb}} > K_{\text{H}}^{\text{Cs}}$ となっている。上に述べたゲル型交換体との違いは、マクロポーラス型交換体は、その表面積が非常に大きく、表面で

16) 勾配溶離法。

17) Y. Marcus, D. G. Howery, "Ion Exchange Equilibrium Constants", Butterworth (1975) p. 6~10.

18) J. A. Marinsky, "Ion Exchange I", Marcel Dekker (1966) p. 227.

Fig. 3 Elution curves for Li-Na-K with 0.05~0.10 mol/l NH_4Cl

Column : 105×10mm, Resin form : H^+ , Load : Li, Na & K each 0.50 meq

a : Flow rate 0.35 ml/min

b : Flow rate 0.32 ml/min, Voltage 310~400 V, Electric current 50.0 mA

の交換容量が比較的大きいために、交換体内部相の影響が、ゲル型交換体にくらべて小さいからと考えられる。しかし、その詳細については、今後の検討に期待される。以下の実験ではマクロポーラス型で一番選択性の大きい PK 228 を使用した。これはマクロポーラス型では、比較的粒度が大きくとも、ゲル型のものにくらべて鋭利なクロマトグラフバンドが得られるからである。

4.2 分離実験

4.2.1 NH_4 形樹脂の系：この実験にはカラム A を使用し、Na, K の吸着量はおおの 0.50 meq で、使用電圧は 0, 200, 400 V である。溶離液として、0.10 mol/l NH_4Cl 水溶液を使用した。この結果を図 2 に示した。それぞれの金属イオンピーク位置は、Na で 142→177 ml, K で 217→382 ml と溶出が遅くなり、電気泳動効果が、Na, K それぞれにあり、その大きさは、ピーク位置での溶出液体積差で示すと、Na で $\Delta V_{\text{max}}=35\text{ ml}$, K で $\Delta V_{\text{max}}=165\text{ ml}$ となり、K の方が電気泳動効果が大きくなっている。そして Na-K の分離は効果的に行なわれた。

つぎに、Li, Na, K (それぞれ 0.50 meq) の系で行なったが、ここでも、Na-K の分離は、前の Na, K だけの系とほぼ同様の結果であった。Li-Na の分離は電場をかけない場合と 400 V の場合で、Li のピークでの溶出液体積が 100→112 ml, Na で 148→172 ml となり、体積差は Li で $\Delta V_{\text{max}}=12\text{ ml}$, Na で $\Delta V_{\text{max}}=24\text{ ml}$ となり、Li よりも Na の方に電気泳動効果が大きいことが確かめられた。しかし、電気泳動をかけると、溶出バンドの形がやや幅広くなり分離の改善はなかった。

4.2.2 H 形樹脂の系：カラム A を使用し、交換体を H 形とし、Li, Na, K (それぞれ 0.50 meq) を吸着させる。溶離液は 0.05 mol/l の NH_4Cl を 100 ml, ビーカー (図 1 の b) に入れ、分液

Fig. 4 Elution curves for Li-Na-K with 0.05 mol/l HCl (120 ml) + 0.10 mol/l NH_4Cl

Column : 105×8mm, Resin form : H^+ , Load : Li, Na & K 0.32 meq each

a : Flow rate 0.20 ml/min

b : Flow rate 0.22 ml/min, Voltage 300~450 V, Electric current 42.3 mA

Fig. 5 Eluate volume vs. watt hour

● : Li, □ : Na, ○ : K

漏斗 (図 1 の a) からは 0.10 mol/l の NH_4Cl 溶液を補給するようにして流した。この場合電場をかけないときには図 3 の a に示すように Li-Na-K の重なり合ったクロマトグラムが得られ、また、この図には塩化物イオン¹⁹⁾と水素イオン²⁰⁾の流出状況を示した。さらに 50 mA の定電流をかけた場合は図 3 の b に示したとおりである。ここでは Li-Na は完全に分離しているが、Na-K は、分離がやや不十分である結果となった。

19) 銀滴定により定量。

20) 中和滴定により定量。

つぎにカラム B を使用し, H 形で, Li, Na, K (それぞれ 0.32 meq) を吸着させ, 溶離液は, 0.05 mol/l HCl 120 ml をビーカー (図 1 の b) に入れ, 分液漏斗 (図 1 の a) から 0.10 mol/l NH_4Cl を補給するようにして流した。このときの電場をかけない場合と, 42.3 mA の定電流をかけた場合の結果を図 4 の a, b に示した。ここでは, Li-Na-K の完全相互分離が行なわれた。これは, カラム直径がカラム A の 10 mm から, カラム B の 8 mm となり, カラム断面積あたりの電流量が増加した (カラム A 64.1 mA/cm² → カラム B 84.6 mA/cm²) ことによると考えられる²¹⁾。

4.3 NH_4 形樹脂系の考察

NH_4 形樹脂, 溶離液 0.10 mol/l NH_4Cl 水溶液を使用した一連の実験について, 式(7)にしたがって, 縦軸に溶出イオンのピーク時までの溶出液体積, 横軸にそのときまでに消費した積算電力をとり, プロットしたのが図 5 である。この結果, K, Na については, ほぼ直線関係になる。これは, 実験条件が同一ならば, 式(7)における k_c , k_e が一定とみなせることを示している。ただし, 本実験における積算電力の算出は誤差が比較的大きいと考えられ²²⁾, 流速の経時変化もあって, それぞれのプロットは比較的大きな誤差を含むと思われる。したがって, 図 5 は, 定性的傾向を示すものと受けとめられる。

なお, 参考のため図 5 から概算した, それぞれの金属イオンの k_c と k_e は表 2 に示した。すなわち, k_c では $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ となり, k_e は $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ となっている。以上のことから, さらに電圧, 電流を増加させれば, この系において, Li-Na の分離も可能となると推定されるが, 本実験での実験装置の限界のため, この系での Li-Na の分離を実現することはできなかった。

4.4 H 形樹脂系の考察

H 形樹脂, 溶離液 0.05 mol/l HCl-0.01 mol/l NH_4Cl を使用した一連の実験系では, Li-Na の分離が良好になっている。このとき, Li バンドは, 電場をかけた場合に, かけない場合とほとんど同じ位置か, またはむしろ前に溶出していて, 分離がよくになっている。一方, Na は大きく後にさがり, その結果, Na-K の

Table 2 k_c^M , k_e^M from Fig. 5 and volume distribution coefficient K_d from k

M	k_c	k_e	K_d
Li	0.104	0.0055	12.1
Na	0.070	0.012	18.0
K	0.048	0.027	26.5

分離が悪くなったとみられる (図 3 の a, b 参照)。こうしたことは図 3 の a で示されるように, リチウムイオンは, 水素イオンに包まれて溶出し, ナトリウムイオンの前には, 主として水素イオン, 後はアンモニウムイオン, そしてカリウムイオンとなっていることに関連があると考えられる。

まず, リチウムイオンの挙動は, 水素イオンの交換体に対する親和性が, Na と Li の中間であり (表 1 参照), 水素イオンの電気伝導度は, Li の約 9 倍⁹⁾あることが原因と考えられる。すなわち, 水素イオンは, Li と Na の間に入りこみ, Li を包む形となる。そして電場をかけられると水素イオンが優先的に (+) の電荷を運ぶため, Li には電気泳動効果がなく, さらには, 溶液中で (-) の電荷を運んでいる塩化物イオンの動きにともなって, むしろ Li のバンドが, 電場をかけることで, 前へ出ることとなったと考えられる。

一方, ナトリウムイオンの前面には水素イオンが存在し, カラム形は H 形となっている。H 形は, Na 形, NH_4 形, K 形にくらべて電気抵抗が相当小さいと考えられる。したがって, H 形部分での電位の低下は, 他の形の部分におけるよりも小さいので, Na バンド以後により大きな電場勾配が発生することになり, ナトリウムイオンをより後へ押し下げることとなったと考えられる。また, カリウムイオンは, アンモニウムイオンに包まれており, その結果, NH_4Cl 水溶液のみを溶離液として使用した場合とくらべて, その溶出挙動はあまり差がないものと考えられる。

以上の結果, カラム A では, Li-Na の分離は良好となり, Na-K の分離が悪くなったが, カラム B ではより大きな電気泳動効果が得られるので, Na-K の分離も完全に行なわれたと考えられる。

(1979 年 10 月, 第 10 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会発表)

Ion-exchange Separation of Sodium-Potassium, Lithium-Sodium-Potassium with Countercurrent of Eluent and Electromigration

Yoshihiro MORI*, Keisuke SUEKI, Tomohiro MATSUDA
and Toshio MURAKAMI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu
University; Asahi, Matsumoto-shi 390 Japan

The ordinary velocity order of the migration of alkali metal ions is $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ with an eluent in a strong acid cation exchanger column, but the velocity order of the electromigration of alkali ions is $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ both in aqueous solution and in the cation exchange resin. The effective separation of Li^+ , Na^+ and K^+ may be realized by the simultaneous use of ion

21) 使用している実験装置では, カラム A の場合, 50 mA が最大限の電流量である。これは, 流出液導管部分が過熱し沸騰が起こるためである。

22) 一定時間ごとに電流値, または電圧値を記録し, それから積算電力を算出した。

exchange and electromigration.

The equilibrium coefficients (to be $RM/RH=1$) of Diaion PK series (MR type) were measured between hydrogen ion and monovalent ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+). The effect of the degree of cross-linking on the equilibrium coefficients is similar to that for gel type ion exchangers. An electric field was applied to an ion-exchange column (Diaion PK 228, NH_4 form, height; 105 mm, diameter; 10 mm) in the reverse direction to the eluent (0.10 mol/l NH_4Cl) flow in each experiment for the separation of Na^+ and K^+ . The effluent volumes required to elute Na^+ and K^+ were almost in proportion to the expended electric power. When a constant electric current (42 mA) was applied in the reverse direction to the eluent (at first 0.05 mol/l HCl 120 ml, at second 0.10 mol/l NH_4Cl) flow on a H form column (height; 105 mm, diameter; 8 mm), Li^+ , Na^+ and K^+ (0.32 meq., each) have been separated perfectly.